

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-310916

(43)Date of publication of application : 06.11.2001

(51)Int.Cl.

C08F290/00

C08F 2/44

C08F265/04

(21)Application number : 2000-128432

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.2000

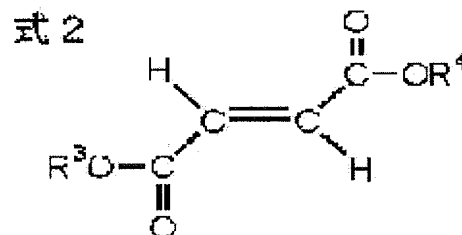
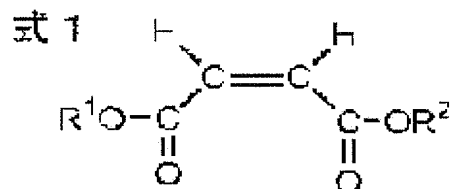
(72)Inventor : MAEDA MASAHIKO
MATSUKAWA KENJI
KATSUYAMA YUUDAI

(54) POLYMERIZABLE RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION METHOD OF THE SAME, AND ITS CURED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radical polymerizable resin composition which can be controlled the molecular weight according to the application, and can be used a low skin stimulative polymerizable monomer as a diluent, and is easily curable in the presence of oxygen, and to provide a production method of the same and its cured product.

SOLUTION: The polymerizable resin composition contains a (meta) acrylate polymer (A), a polymerizable monomer shown by the formula (1) and/or the formula (2), and a vinyl ether. (In the formula (1) and formula (2), R1-R4 is H or a 1-12C alkyl group and/or an alicyclic alkyl group even if each may be the same or the different. If R1-R4 is hydrogen, it may be the either form of salt of univalent metallic salt, divalent metallic salt, phosphate, ammonium salt or organic amine salt).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-310916
(P2001-310916A)

(43) 公開日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 290/00		C 0 8 F 290/00	4 J 0 1 1
2/44		2/44	C 4 J 0 2 6
265/04		265/04	4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-128432 (P2000-128432)

(22) 出願日 平成12年4月27日 (2000.4.27)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 前田 雅彦

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(72) 発明者 松川 賢治

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(72) 発明者 勝山 裕大

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性樹脂組成物、その製造方法及びその硬化物

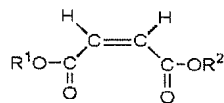
(57) 【要約】

【課題】 用途に応じ種々の分子量の調節が可能で、また皮膚刺激性の低い重合性単量体を希釈剤として用いたものを容易に製造でき、しかも酸素存在下での硬化性に優れたラジカル重合性樹脂組成物、その製造方法及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 (メタ) アクリレート系重合体 (A) と、下記一般式 (1) 及び/または (2) で表される重合性単量体 (B) 並びにビニルエーテル類 (C) を含む重合性樹脂組成物。

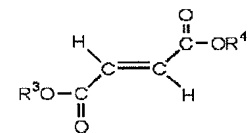
一般式 (1) :

【化13】



一般式 (2) :

【化14】



(上記、一般式 (1) と (2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は H または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基および/または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なっても良い。

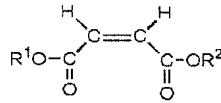
$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が水素の時は、1 価金属塩、2 価金属塩、リン酸塩、アンモニウム塩及び有機アミン基塩のいずれかの塩の形であってもよい。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (メタ) アクリレート系重合体 (A) と、下記一般式 (1) 及び／または一般式 (2) で表される重合性単量体 (B)、並びにビニルエーテル類 (C) を含むことを特徴とする重合性樹脂組成物。

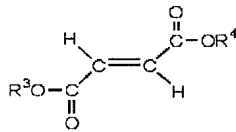
一般式 (1) :

【化 1】



一般式 (2) :

【化 2】



(但し、上記一般式 (1) と (2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基及び／または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なっても良い。また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が水素の時は、1 価金属塩、2 価金属塩、リン酸塩、アンモニウム塩及び有機アミン基塩のいずれかの塩の形であってもよい。)

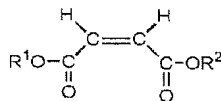
【請求項 2】 上記、(メタ) アクリレート系重合体 (A) が、重合性二重結合を末端及び／または側鎖に持つ事を特徴とする請求項 1 記載の重合性樹脂組成物。

【請求項 3】 上記重合性二重結合が、マレート基、フマレート基、並びに (メタ) アクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合性二重結合である事を特徴とする請求項 2 記載の重合性樹脂組成物。

【請求項 4】 (メタ) アクリレート系重合体 (A) を下記一般式 (1) 及び／または (2) で示される重合性単量体 (B) 中でラジカル重合して得た後、重合性単量体 (D) を配合することを特徴とする重合性樹脂組成物の製造方法。

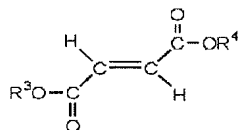
一般式 (1) :

【化 3】



一般式 (2) :

【化 4】



(上記、一般式 (1) と (2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素また

は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基および／または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なっても良い。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が水素の時は、1 価金属塩、2 価金属塩、リン酸塩、アンモニウム塩及び有機アミン基塩のいずれかの塩の形であってもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、重合性樹脂組成物及びその製造方法に関する。更に詳しくは、塗料、粘着剤、成形材料、インキなどとして利用できる重合性樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ラジカル重合性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂が代表的なものとして知られている。これらの重合性樹脂は、その特徴や物性に応じてそれぞれの用途において使い分けられており、工業的に有用な材料である。

【0003】 しかしながら、多様な性質が要求される場合、既存の欠点を改良しなければならない場合も多い。例えば上記樹脂の大半はオリゴマーやプレポリマーといった数平均分子量が数百から 2,000 程度のものであり、より高分子量のポリマーが要求される用途には不適當である。

【0004】 一方、(メタ) アクリレート系重合体重合体は、分子量設計の自由度は高いが、塊状重合で製造する場合、重合の途中で反応を止める必要があり、希釈剤も(メタ) アクリレートに限定される。また酸素存在下での硬化性に課題が残されている。さらに、(1) 上記塊状重合で製造した樹脂組成物の重合体の側鎖にマレート基を有する樹脂組成物や、(2) 溶液重合にて重合体を製造した後、脱揮し、(メタ) アクリロイル基を側鎖に有する重合体をアクリレート系単量体で希釈した樹脂組成物も公知であるが、(1)、(2) のいずれの方法でも得られる樹脂組成物は、希釈剤が(メタ) アクリレート系単量体であり、酸素存在下での硬化性が不十分という大きな課題が残されている。

【0005】 更に(1)の製造方法に関しては、塊状重合であるため常にゲル化や反応の暴走といった危険にさらされている。また(2)の製造方法に関しては工程が煩雑であり、工程面、エネルギー面での課題が残されている。

【0006】

【本発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の課題は、用途に応じ種々の分子量の調節が可能で、またビニルエーテル類を希釈剤として用いたものを容易に製造でき、しかも酸素存在下での硬化性に優れた重合性樹脂組成物およびその用途やその硬化物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決する手段】 上記課題を解決するため、本発

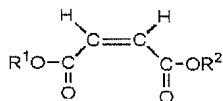
3

明では(メタ)アクリレート系重合体(A)と、下記一般式(1)及び/または(2)で表される重合性単量体(B)、並びにビニルエーテル類(C)を含む重合性樹脂組成物を提供する。

一般式(1)：

【0008】

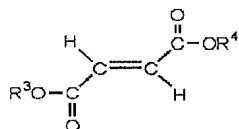
【化5】



【0009】一般式(2)：

【0010】

【化6】



【0011】(上記、一般式(1)と(2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素または炭素数1～12のアルキル基および/または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なっても良い。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が水素の時は、1価金属塩、2価金属塩、リン酸塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩のいずれかの塩の形であってもよい。)また、より好ましくは、上記一般式(1)と(2)の構造が塩の構造ではない構造、すなわち、一般式(1)と(2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素または炭素数1～12のアルキル基および/または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なる場合である。

【0012】本発明においては、重合溶媒としての効率、作業性、重合性樹脂組成物に含まれた場合の重合性樹脂組成物の物性(粘度や重合性：ビニルエーテル類との副反応が起こる可能性もある。)等の観点から、上記の様に一般式(1)と(2)の構造が、塩の構造ではない場合が、より好ましい実施形態である。

【0013】上記(メタ)アクリレート系重合体(A)が、重合性二重結合を、末端及び/または側鎖に持つ事で、硬化性等の点でより好ましい重合性樹脂組成物が得られる。

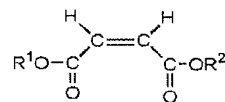
【0014】また、より具体的には、上記重合性二重結合が、マレート基、フマレート基、並びに(メタ)アクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合性二重結合である事である。また本発明の別の形態においては、(メタ)アクリレート系重合体(A)を、下記一般式(1)及び/または(2)で示される重合性単量体(B)中でラジカル重合して得た後、重合性単量体(D)を配合することを特徴とする重合性樹脂組成物の製造方法を提供する。

一般式(1)：

4

【0015】

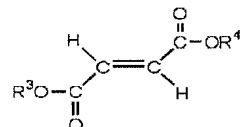
【化7】



【0016】一般式(2)：

【0017】

【化8】



【0018】(上記、一般式(1)と(2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素または炭素数1～12のアルキル基および/または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なっても良い。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が水素の時は、1価金属塩、2価金属塩、リン酸塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩のいずれかの塩の形であってもよい。)

また、より好ましくは、上記一般式(1)と(2)の構造が塩の構造ではない構造、すなわち、一般式(1)と(2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素または炭素数1～12のアルキル基および/または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なる場合である。

【0019】本発明においては、重合溶媒としての効率、作業性、重合性樹脂組成物に含まれた場合の重合性樹脂組成物の物性(粘度や重合性：ビニルエーテル類と副反応が起きる可能性がある。)等の観点から、上記の様に一般式(1)と(2)の構造が、塩の構造ではない場合が、より好ましい実施形態である。

【0020】より具体的には、(メタ)アクリレート系重合体(A)を製造するための原料単量体成分を、上記一般式(1)及び/または(2)で示される重合性単量体(B)中でラジカル重合して得た後、重合性単量体(D)を配合することを特徴とする重合性樹脂組成物の製造方法である。

【0021】また、本発明の形態において、本発明で得られた重合性樹脂組成物を用いた各種用途やその硬化物は、好ましい実施形態である。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、より具体的に本発明を説明する。本発明の重合性樹脂組成物は、(メタ)アクリレート系重合体(A)と、上記一般式(1)及び/または一般式(2)で表される重合性単量体(B)、並びにビニルエーテル類(C)を含むことを特徴とする重合性樹脂組成物である。上記3成分の含有量は特に限定されないが、好ましくは、後述する特定範囲の含有量を採用して、本発明の重合性樹脂組成物を製造する事が好ましい。また、上記(メタ)アクリレート系重合体(A)

は、MMAを単量体成分として用いて重合して得られた PMMA等の様に熱可塑性樹脂であってもいいが、重合性樹脂組成物としての、より好ましい形態においては、上記(メタ)アクリレート系重合体(A)が、重合性二重結合を末端及び/または側鎖に持つ物である事が好ましい。つまり、本発明の好ましい形態において、(メタ)アクリレート系重合体(A)は熱硬化性の樹脂である。

【0023】本発明組成物において、(メタ)アクリレート系重合体(A)としては、各種(メタ)アクリレート系単量体を重合して製造されたものであれば特に限定されないが、熱硬化性樹脂としての十分な特性を出すためには、該重合体の末端及び/または側鎖に、マレート基、フマレート基および(メタ)アクリロイル基からなる群から選択される少なくとも1種の二重結合を有する(メタ)アクリレート系重合体(A1)を使用することが好ましく、酸素存在下での硬化性を考慮した場合、末端及び/または側鎖がマレート基及び/またはフマレート基であることが、より好ましい。上記の酸素存在下での硬化性とは、より具体的には、本発明の樹脂組成物を硬化させる時の、例えば塗膜表面の空気乾燥性等の物性の事である。

【0024】本発明の重合性樹脂組成物に使用する(A)成分である、重合性二重結合を末端及び/または側鎖に持つ(メタ)アクリレート系重合体(A)の製造方法は、特に限定されるものではない。本発明のより好ましい形態である、上記重合性二重結合がマレート基、フマレート基および(メタ)アクリロイル基からなる群から選択される少なくとも1種の二重結合である場合を例にとって、以下にその製造形態を説明する。

【0025】例えば、本発明の重合性樹脂組成物に使用できる、末端及び/または側鎖にマレート基及び/またはフマレート基を有する(メタ)アクリレート系重合体(A1)を製造する方法としては、特に限定されないが、次の2通りの方法が挙げられる。

【0026】第1の方法は、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート系重合体(a1)とマレイン酸無水物とを反応させる方法である。水酸基とマレイン酸無水物との反応によりマレート基が生成し、このマレート基はフマル酸転移してフマレート基となる場合がある。

【0027】第2の方法は、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する(メタ)アクリレート系重合体(a2)と、①マレイン酸のハーフエステル、②フマル酸のハーフエステル、及び③マレイン酸無水物と1分子中に1個のアルコール性水酸基を有する化合物との組み合わせ、つまり具体的にはマレイン酸無水物と1分子中に1個のアルコール性水酸基を有する化合物の混合物状態、からなる群から選ばれる少なくとも一種とを反応させて、重合体の側鎖にマレート基及び/またはフマレー

ト基を導入する方法である。エポキシ基と上記①~③との反応により、マレート基及び/またはフマレート基が生成し、マレート基はフマル酸転移してフマレート基となる場合もある。

【0028】<上記第1の方法について>1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート系重合体(a1)としては、特に限定されず、水酸基を重合体の末端及び/または側鎖に有するものであればよいが、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート系単量体を必須成分とするものであることが好ましい。

【0029】1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート系単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(α -ヒドロキシメチル)エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのラクトン変性物、(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコール変性物等の(メタ)アクリレート系単量体等が挙げられる。これら1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート系単量体は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0030】本発明で使用する、(メタ)アクリレート系重合体(a1)は、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート系単量体単位を主構成成分として持つものであってもよいが、他の単量体単位をその構造単位に含んでも良い。他の単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド等の水酸基及び/エポキシ基を有しない(メタ)アクリレート系単量体が挙げられる。これら他の単量体は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。(メタ)アクリレート系重合体は、これら単量体成分を重合して得られる重合体である。

【0031】(メタ)アクリレート系重合体(a1)中、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート系単量体単位の割合は、特に限定されないが、20~70モル%であることがより好ましい。

【0032】1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート系重合体(a1)とマレイン酸無水物とを反応させる際のマレイン酸無水物の使用量としては、(メタ)アクリレート系重合体(a1)の有する水酸基に対して、20~100モル%であることが好ましく、40~100モル%であることがより好ましい。

【0033】また、上記の第1の方法で製造された、本発明で使用する(メタ)アクリレート系重合体(A1)は、その末端及び/または側鎖にマレイン酸無水物

由来のカルボキシル基を有しており、ここに更にカルボキシル基と反応可能な化合物で各種の官能基を修飾しても良い。

【0034】カルボキシル基と反応可能な化合物としてはエポキシ基を有する化合物、水酸基を有する化合物、アミノ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物等が挙げられる。エポキシ基を有する化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルの様なアルキル基またはフェニル基をエポキシ基を有する化合物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテルの様なビスフェノール型のエポキシ化合物、トリエチレンジグリシジルエーテルの様なグリコール型のエポキシ化合物、グリシジル(メタ)アクリレート、(3, 4-オキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物、アリルグリシジルエーテルの様なアリル基を有するエポキシ化合物等が挙げられる。

【0035】上記の、水酸基を有する化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコールの様なアルキルアルコール、エチレンジグリコールの様なグリコール、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(メタ)アクリロイル基を有する水酸化化合物等が挙げられる。アミノ基を有する化合物としては、

(ジ)メチルアミン、(ジ)エチルアミン、(ジ)ブチルアミンの様なアルキルアミン化合物等が挙げられる。ビニルエーテル基を有する化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルの様なアルキルビニルエーテル、トリエチレンジグリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルの様な多官能ビニルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0036】またこれら化合物の中で、カルボキシル基と反応可能な基を2官能以上有する化合物を使用する場合は、反応中にゲル化する恐れがある。

【0037】これら化合物の中で本発明の硬化形態を考慮すると、アリル基及び/または(メタ)アクリロイル基を有する化合物を使用することが好ましく、中でもアリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、(3, 4-オキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートがより好ましい。これら化合物の使用量は、カルボキシル基に対し、80~100モル%であることが好ましい。

【0038】<上記第2の方法について>上記の、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する(メタ)アクリレート系重合体(a2)としては、特に限定されず、エポキシ基を重合体の末端及び/または側鎖に有するものであればよいが、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する(メタ)アクリレート系単量体を必須

成分とするものであることが好ましい。

【0039】上記の1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する(メタ)アクリレート系単量体としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(3, 4-オキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これら1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する(メタ)アクリレート系単量体は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0040】上記の(メタ)アクリレート系重合体(a2)は、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する(メタ)アクリレート系単量体単位を有するものであってよいが、他の単量体単位を含んでいても良い。他の単量体としては、第1の方法において例示した単量体と同様に挙げられる。これら他の単量体は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0041】上記の(メタ)アクリレート系重合体(a2)中、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する(メタ)アクリレート系単量体単位の割合は、特に限定されないが、20~70モル%であることがより好ましい。

【0042】第2の方法において使用されるマレイン酸ハーフエステルとしては、モノメチルマレート、モノブチルマレート等が挙げられる。フマル酸ハーフエステルとしては、モノメチルフマレート、モノブチルフマレート等が挙げられる。これらのマレイン酸ハーフエステルまたはフマル酸ハーフエステルは、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0043】また第2の方法において、マレイン酸無水物と1分子中に1個のアルコール性水酸基を有する化合物としては、メタノール、n-ブタノール等が挙げられる。これら1分子中に1個のアルコール性水酸基を有する化合物は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0044】1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する(メタ)アクリレート系重合体(a2)と①マレイン酸のハーフエステル、②フマル酸のハーフエステル、③マレイン酸無水物と1分子中に1個のアルコール性水酸基を有する化合物との組み合わせ、つまり具体的にはマレイン酸無水物と1分子中に1個のアルコール性水酸基を有する化合物の混合物状態、からなる群から選ばれる少なくとも一種とを反応させる際のマレイン酸のハーフエステル、フマル酸のハーフエステル、マレイン酸無水物の使用量としては、(メタ)アクリレート系重合体(a2)の有するエポキシ基に対して、20~100モル%であることが好ましく、40~100モル%であることがより好ましい。また③の1分子中に1個のアルコール性水酸基を有する化合物の使用量としては、マレイン酸無水物に対して、80~120モル%であることが好ましく、95~105モル%であることがより好ましい。

【0045】重合性二重結合として、重合体の末端及び／または側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート系重合体（A1）を製造する方法としては、特に限定されないが、さらに次の2通りの方法が挙げられる。

【0046】第3の方法は、1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系重合体（a3）と、1分子中に1個のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート系単量体とを反応させる方法である。

【0047】第4の方法は、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート系重合体（a4）と、1分子中に1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系単量体とを反応させる方法である。

【0048】＜上記第3の方法について＞1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系重合体（a3）としては、特に限定されず、カルボキシル基を重合体の末端及び／または側鎖に有するものであればよいが、1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系単量体を必須成分とするものであることが好ましい。

【0049】上記1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸等の（メタ）アクリレート系単量体等が挙げられる。これら1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系単量体は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0050】上記（メタ）アクリレート系重合体（a3）は、1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系単量体単位を持つものであってよいが、他の単量体単位を、その構造に含んでも良い。他の単量体としては、第1の方法において例示した単量体が同様に挙げられる。これら他の単量体は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0051】上記の1分子中に1個のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート系単量体としては第2の方法において例示した単量体が同様に挙げられる。これら他の単量体は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0052】上記の（メタ）アクリレート系重合体（a3）中、1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系単量体単位の割合は、特に限定されないが、20～70モル％であることがより好ましい。また、1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系重合体（a3）と1分子中に1個のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート系単量体の使用量としては、（メタ）アクリレート系重合体（a3）の有するカルボキシル基に対して、

20～100モル％であることが好ましく、40～100モル％であることがより好ましい。

【0053】＜上記第4の方法について＞1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート系重合体（a4）としては、特に限定されず、エポキシ基を重合体の末端及び／または側鎖に有するものであればよいが、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート系単量体を必須成分とするものであることが好ましい。

10 【0054】上記の1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート系単量体としては、第2の方法において例示した単量体が同様に挙げられる。これら他の単量体は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0055】上記の（メタ）アクリレート系重合体（a4）は、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート系単量体単位のみからなるものであってよいが、他の単量体単位を含んでも良い。他の単量体としては、第1の方法において例示した単量体が同様に挙げられる。これら他の単量体は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

20 【0056】上記の1分子中に1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系単量体としては第3の方法において例示した単量体が同様に挙げられる。これら他の単量体は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0057】上記の（メタ）アクリレート系重合体（a4）中、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート系単量体単位の割合は、特に限定されないが、20～70モル％であることがより好ましい。また、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート系重合体（a3）と1分子中に1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系単量体の使用量としては、（メタ）アクリレート系重合体（a4）の有するエポキシ基に対して、20～100モル％であることが好ましく、40～100モル％であることがより好ましい。

【0058】上記（メタ）アクリレート系重合体（A）は用途に応じ種々の分子量、ガラス転移温度に調節が可能であり、数平均分子量が1,000～200,000という広範囲にわたり製造可能である。より好ましい数平均分子量は2,000～50,000である。

【0059】また、本発明の（メタ）アクリレート系重合体は、上述した様に、アクリル系単量体成分を重合してなる重合体である。本発明の重合性樹脂組成物の硬化性や、性能等に支障のない範囲で、アクリレート系単量体以外の単量体を一部使用して重合体を変性する事も可能である。しかし、本来のアクリレート系重合体としての物性を発現するためには、本発明の（メタ）アクリレート系重合体を得るための原料単量体成分を100重量

%とした場合、単量体成分に占めるアクリル系単量体の割合が、60-100重量%である事が好ましい。より好ましくは、70-100重量%、さらに好ましくは80-100重量%、さらに好ましくは、90-100重量%である。

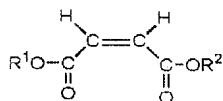
【0060】上記の、アクリレート系単量体以外の単量体としては、アクリル系単量体と共重合性を持つものであれば、特に限定されない。例えば、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルエーテル、マレイン酸等である。

【0061】本発明で使用する、重合性単量体 (B) は、下記一般式 (1) 及び/または一般式 (2) で表される重合性単量体 (B) である。

一般式 (1) :

【0062】

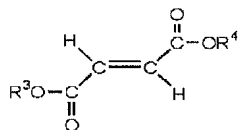
【化9】



【0063】一般式 (2) :

【0064】

【化10】



【0065】(但し、上記一般式 (1) と (2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はHまたは炭素数1~12のアルキル基及び/または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なっている。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が水素の時は、1価金属塩、2価金属塩、リン酸塩、アンモニウム塩及び有機アミン基塩のいずれかの塩の形であってもよい。)

また、より好ましくは、上記一般式 (1) と (2) の構造が塩の構造ではない構造、すなわち、一般式 (1) と (2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素または炭素数1~12のアルキル基および/または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なる場合である。

【0066】本発明においては、重合溶媒としての効率、作業性、重合性樹脂組成物に含まれた場合の重合性樹脂組成物の物性(粘度や重合性:ビニルエーテル類と副反応が起きる可能性があり。)等の観点から、上記の様に一般式 (1) と (2) の構造が、塩の構造ではない場合が、より好ましい実施形態である。

【0067】より具体的には、本発明における重合性単量体 (B) としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジノルマルブチル、マレイン酸ジイソブチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジラウリル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジノルマルブチル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジ

オクチル、フマル酸ジラウリル等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

【0068】また、本発明におけるビニルエーテル類 (C) としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。特にこれらに限定されるものではない。また、本発明の重合性樹脂組成物には、上記、一般式 (1) 及び/または一般式 (2) で表される重合性単量体 (B)、ビニルエーテル類 (C) 以外の重合性単量体が含まれていてもよい。例えば、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリレート類;ジアリルフタレート等のアリルエステル類;トリメチロールアリルエーテル等のアリルエーテル類;酢酸ビニル等のビニルエステル類;スチレン等の芳香族単量体についても、重合性単量体 (B)、ビニルエーテル類

(C) と共に、本発明の重合性樹脂の硬化性、物性等の効果を損なわない程度に併用可能である。

【0069】例えば、一般式 (1) 及び/または一般式 (2) で表される重合性単量体 (B)、ビニルエーテル類 (C) 以外の重合性単量体使用量は、特に限定されないが、本発明の重合性樹脂組成物を100重量%として、20-0重量%の範囲が好ましく、より好ましくは、10-0重量%である。より好ましくは、5-0重量%である。また、必要に応じて、架橋性単量体として類別できる、架橋性単量体を併用することも可能である。例えば、アクリレート系であれば、エチレングリコールジアクリレートや、芳香族系であれば、ジビニルベンゼン等である。所望の物性に応じてその添加量を調整すればよい。

【0070】本発明の重合性樹脂組成物の製造方法としては、(1)メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族化合物等の通常の溶媒中で(メタ)アクリレート系重合体 (A) を重合し、その後前記溶媒を脱揮後、重合性単量体 (B) 及びビニルエーテル類 (C) で希釈する方法;あるいは、(2)重合性単量体 (B) を反応媒体(重合溶媒)として、(メタ)アクリレート系重合体 (A) を重合し、その後ビニルエーテル類 (C) で希釈する方法;が好ましい。特に(2)の方法では、重合性樹脂組成物を1段階で製造することができるため好ましい。具体的には、上記、(メタ)アクリレート系重合体 (A) を上述の一般式 (1) 及び/または(2)で示される重合性単量体 (B) 中でラジカル重合して得た後、重合性単量体 (D) を配合する方法を採用して製造する事が好ましい。

【0071】本発明の反応媒体(重合溶媒)としては、

上記一般式(1)や一般式(2)で示した重合溶媒の使用が好ましいが、本発明の重合性樹脂組成物として、後で配合するビニルエーテル類(C)類等の単量体と良好な重合性を示し、かつ(メタ)アクリレート系重合体の側鎖および/または末端に導入されてもよい重合性二重結合とも良好な重合性を示し、かつ、上記で説明した一般式(1)や一般式(2)が持つ特徴である、<その中でアクリレート系単量体をラジカル重合しても、実質的にラジカル重合に関与してこない、つまりその様なアクリレート系単量体とは実質的にラジカル重合性を示さない。>様な性質を持つ単量体であれば、本発明の反応媒体(重合溶媒)として、上記の一般式(1)や一般式(2)で示した重合性単量体(B)と併用することもできる。

【0072】例えば、本発明の反応媒体(重合溶媒)で提示した、一般式(1)や一般式(2)の部類であるジブチルマレートは、特定の官能基(この場合、マレート基やフマレート基やビニルエーテル系単量体由来の二重結合)に対して、良好なラジカル重合性を持つ。よって、この様な性質を持つ単量体であれば、本発明の反応媒体(重合溶媒)として、一般式(1)や一般式(2)で示した重合性単量体(B)と併用することも可能である。併用される上記の単量体の量比については、本発明の製造方法、及び、最終的にえられる重合性樹脂組成物の所望の物性に支障がなければ、特に限定されるものではない。

【0073】本発明にあつては、最終的に得られる本発明の重合性樹脂組成物を好ましく得るためには、あるいは得られる重合性樹脂組成物が好ましい重合性を持つためには、上記一般式(1)や一般式(2)を反応媒体(重合溶媒)として、所定のアクリレート系単量体をラジカル重合し、(メタ)アクリレート系重合体(A)を得る事が好ましい。

【0074】より具体的には、本発明の反応媒体(重合溶媒)を100重量%とした場合、一般式(1)や一般式(2)で示される単量体(B)の反応媒体(重合溶媒)への含有量は、20-100重量%が好ましく、30-100重量%がより好ましい。より好ましくは、50-100重量%である。さらに好ましくは60-100重量%である。さらに好ましくは、80-100重量%である。より好ましくは90-100重量%である。この様に、実質的に、一般式(1)や一般式(2)で示される単量体が主成分となる様な反応媒体(重合溶媒)を採用することが好ましい。

【0075】また本発明の重合溶媒にあつては、上述の様に、後で脱揮工程等で、使用した有機溶媒を除去する必要がある場合が出てくるが、トルエンやケトン系の有機溶媒等を併用することも可能である。例えば、アクリレート系重合体(A)の重量平均分子量が高くなった場合や、選択されるアクリレート系単量体の種類や、選択

される一般式(1)や一般式(2)で示される単量体(B)の種類によって、重合効率が低下する場合等では、所望で、有機溶媒を併用すればよい。その時使用される有機溶媒としては限定されるものではない。その使用量も適宜、所望により設定することが可能である。

【0076】更に本発明の、重合性単量体(B)を反応媒体(重合用溶媒)として、(メタ)アクリレート系重合体(A)を重合し、その後重合性単量体(D)で希釈する製造方法の中の重合性単量体(D)としては、ビニルエーテル類(C)が最も好ましいが、それ以外のマレート基及び/またはフマレート基と反応性の良い、重合性単量体を使用することもできる。それ以外の重合性単量体(D)としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン誘導体等が挙げられる。本発明においてより具体的には、重合性単量体(B)を反応媒体(重合溶媒)として、(メタ)アクリレート系重合体(A)を製造するための、単量体成分をラジカル重合するわけである。なお、重合時に採用できる、重合溶媒と、重合用単量体成分の使用量比は特に限定されない。重合効率あるいは、最終的に得られる重合性樹脂組成物が持つ好ましい、各成分含有量になる様に、その使用比率を選択すればよい。

【0077】また(メタ)アクリレート系重合体(A)として、末端及び/または側鎖にマレート基及び/またはフマレート基を有する(メタ)アクリレート重合体(A1)である場合においても上記(1)、(2)と同様の製造方法で(メタ)アクリレート系重合体(A)を合成した後、得られた重合体に対してマレイン酸無水物を反応させる、またはマレイン酸のアルキルハーフエステル及び/またはフマル酸のアルキルハーフエステルを得られた重合体に対して反応させる、またはマレイン酸無水物と1分子中に1個のアルコール性水酸基を有する化合物との組み合わせを得られた重合体に対して反応させる、(より具体的には、得られた(メタ)アクリレート系重合体(A)に対して、マレイン酸無水物存在下に、1分子中に1個のアルコール性水酸基を有する化合物を、得られた重合体に対して反応させる、)事によって末端及び/または側鎖にマレート基及び/またはフマレート基を有する(メタ)アクリレート重合体(A1)を得、その後で、重合性単量体(D)で希釈する事によって、目的の重合性樹脂組成物を得るとよい。

【0078】本発明の(メタ)アクリレート系重合体(A)及び/または重合性単量体(B)のマレート基及び/またはフマレート基の総量とビニルエーテル類(C)の不飽和基の比率としては、特に限定されないが、(メタ)アクリレート系重合体(A)及び/または重合性単量体(B)のマレート基及び/またはフマレート基の総量に対しビニルエーテル類(C)の不飽和基がモル比で0.7~1.4の範囲にあるのが好ましく、0.9~1.1の範囲がより好ましい。この範囲よりも

少なすぎても多すぎても、これら重合性組成物を硬化する際、十分な硬化性が得られず、所望する物性が得られにくい。

【0079】本発明の(メタ)アクリレート系重合体(A)と重合性単量体(B)とビニルエーテル類(C)からなる組成物において、その割合は特に限定されないが、樹脂組成物100重量%中、(メタ)アクリレート系重合体(A)が5~80重量%、重合性単量体(B)が5~50重量%、ビニルエーテル類(C)が5~50重量%であることが好ましく、(メタ)アクリレート系重合体(A)が10~60重量%、重合性単量体(B)が10~45重量%、ビニルエーテル類(C)が10~45重量%であることがより好ましい。

【0080】上記重合性樹脂組成物を硬化することで硬化物が得られる。硬化条件は特に限定されるものはないが、本発明の重合性樹脂組成物は、酸素存在下での硬化性に優れるので、空气中で室温で乾燥することができる。

【0081】本発明の重合性樹脂組成物には必要に応じ種々の添加成分を配合しても良い。添加成分としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の有機過氧化物系等のラジカル重合開始剤を始め、アセトフェノン系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、イミダゾール系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物等の光ラジカル重合開始剤がある。これら重合開始剤はそれぞれ組み合わせ使用することもできる。所望によりラジカル重合開始剤と光重合開始剤を併用してもかまわない。また必要に応じて加熱あるいは、光照射して硬化させることもできる。

【0082】本発明の重合性樹脂組成物を100重量%とした時に、好ましい重合開始剤の添加量は、0.1から15重量%である。より好ましくは、0.3から10重量%である。

【0083】本発明の重合性樹脂組成物は、これらの重合開始剤を配合することにより、各種硬化形態で、硬化可能な硬化性樹脂組成物として好ましく使用することもできる。よって本発明の重合性組成物を用いてなる硬化性樹脂組成物は本発明における好ましい形態の1つである。例えば、本発明の重合性樹脂組成物は、光重合開始剤を配合すれば、感光性樹脂組成物として用いることができる。また、本発明の実施形態においては、本発明の重合性樹脂組成物を用いた硬化物は、好ましい実施形態の1つである。

【0084】また、他の添加剤としては、例えばハイドロキノン、パラメトキシフェノール等の重合禁止剤があ

り、この添加量は好ましくは、0.01から0.1重量%である。

【0085】また、本発明の重合性樹脂組成物は、ジブチルフタレート等の可塑剤、エポキシ基含有化合物やオキセタン環含有化合物等の希釈剤も添加可能である。また、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ等の充填剤等を配合することで各種成形材料等にも使用することができる。

【0086】また、本発明の重合性樹脂組成物は、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニンブルー等の顔料あるいは必要に応じて、チクソ性付与剤を配合する事で、各種塗料用組成物やコーティング用組成物としても使用可能である。勿論、顔料等を使用しないトップコート用の塗料組成物としても有効である。またその他の添加剤としては、発泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤等が挙げられる。勿論、これら列記に限定されるものではない。

【0087】本発明の重合性樹脂組成物は、通常一般に用いられている重合性樹脂組成物と同様、各種FRP成形品、注形用、ボタン用、化粧版用樹脂、或いは絶縁ワニス用樹脂、木材、紙、パーティクルボード、金属、プラスチック、ガラス、コンクリート、アスファルト、セラミック等各種基材用のコーティング材、ボルト固定材、塗り床材、塗料用樹脂、パテ、シーリング剤、接着剤、印刷インキバインダー、光造形用樹脂、ソルダーレジスト用樹脂、フォトレジスト用樹脂、印刷版用樹脂、各種感光性樹脂、各種成形材料等に使用することができる。

【0088】また、本発明の重合性組成物を硬化させる事によりえられる各種成形品、成形体も本発明の好ましい形態の1つである。

【0089】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0090】本発明の数平均分子量は、数平均分子量の測定条件：GPC-8020シリーズ(東ソー(株)製)を用い、カラム：TSK-gel GMHXL2本、G2000HXL2本

溶媒としてテトラヒドロフランを用い、測定温度40℃として測定された、上記の数分子量は標準ポリスチレン換算の分子量の事である。

【0091】以下において単に「部」、「%」とあるのは特にことわりがない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を表すものとする。

【0092】〔実施例1〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、窒素吹き込み管を装備した4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン100部を仕込、窒素を吹き込みながら還流温度まで昇温した。次に予め調製しておいた2-

ヒドロキシエチルアクリレート 15 部、エチルアクリレート 85 部、アゾビスイソブチロニトリル 4 部を混合した単量体液を 6 時間かけて均一に滴下し、滴下終了後、同温度で 2 時間保持し、冷却した。得られた重合体の数平均分子量は 3,300 であった。

【0093】次にマレイン酸無水物 12 部を加え、115℃で 3 時間保持した。その後、エバポレーターにて減圧脱揮し、更に石油エーテルを加え洗浄した。この操作を 3 回繰り返し、粘稠な液体を得た。¹H-NMR により、マレイン酸由来の重合結合が重合体の側鎖に導入されていることを確認した。得られた粘稠液体 100 部にジメチルマレート 20 部とブチルビニルエーテル 25 部を加え、重合性樹脂組成物 (1) を得た。

【0094】〔実施例 2〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、窒素吹き込み管を装備した 4 つ口フラスコにメチルイソブチルケトン 100 部を仕込、窒素を吹き込みながら 90℃まで昇温した。次に予め調製しておいた 2-ヒドロキシエチルアクリレート 15 部、ブチルアクリレート 35 部、メチルメタクリレート 50 部、アゾビスイソブチロニトリル 1.5 部を混合した単量体液を 3 時間かけて均一に滴下し、滴下終了後、同温度で 2 時間保持し、冷却した。得られた重合体の数平均分子量は 14,500 であった。

【0095】次にマレイン酸無水物 12 部を加え、115℃で 3 時間保持し、酸価 34 の重合体を含む反応生成物を得た。その後、エバポレーターにて減圧脱揮し、更に石油エーテルを加え洗浄した。この操作を 3 回繰り返し、粘稠な液体を得た。得られた粘稠液体 100 部にジブチルフマレート 30 部とトリエチレングリコールジビニルエーテル 25 部を加え、重合性樹脂組成物 (2) を得た。

【0096】〔実施例 3〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、窒素吹き込み管を装備した 4 つ口フラスコにジメチルマレート 150 部を仕込、窒素を吹き込みながら 120℃まで昇温した。次に予め調製しておいた 2-ヒドロキシエチルアクリレート 25 部、シクロヘキシルメタクリレート 175 部、アゾビスイソブチロニトリル 7 部を混合した単量体液を 3 時間かけて均一に滴下し、滴下終了後、同温度で 2 時間保持し、冷却した。得られた重合体の数平均分子量は 6,400 であった。

【0097】次にマレイン酸無水物 20 部を系内に加えた。その後 90℃で 2 時間反応させた。このものに、ハイドロキノン 0.4 部とトリエチルアミン 1 部を加え、更に系中をミックスガス (窒素/空気 = 2/1) 雰囲気下として 115℃まで昇温した。次にグリシジルメタクリレート 30 部を発熱を制御しながら徐々に加え、更に同温度で 7 時間維持した。このものにシクロヘキサジメタノールジビニルエーテル 60 部とトリエチレングリコールジビニルエーテル 63 部を加え重合性樹脂組成物 (3) を得た。

【0098】〔実施例 4〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、窒素吹き込み管を装備した 4 つ口フラスコにジメチルマレート 150 部を仕込、窒素を吹き込みながら 120℃まで昇温した。次に予め調製しておいた 2-ヒドロキシエチルアクリレート 25 部、シクロヘキシルメタクリレート 175 部、アゾビスイソブチロニトリル 7 部を混合した単量体液を 3 時間かけて均一に滴下し、滴下終了後、同温度で 2 時間保持し、冷却した。得られた重合体の数平均分子量は 6,400 であった。

【0099】次にマレイン酸無水物 20 部を系内に加えた。その後 90℃で 2 時間反応させた。このものに、ハイドロキノン 0.4 部とトリエチルアミン 1 部を加え、更に系中を 115℃まで昇温した。次にアリルグリシジルエーテル 17 部を発熱を制御しながら徐々に加え、更に同温度で 7 時間維持した。このものにシクロヘキサジメタノールジビニルエーテル 60 部とトリエチレングリコールジビニルエーテル 63 部を加え、重合性樹脂組成物 (4) を得た。

【0100】〔実施例 5.〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、窒素吹き込み管を装備した 4 つ口フラスコにメチルイソブチルケトン 100 部を仕込、窒素を吹き込みながら還流温度まで昇温した。次に予め調製しておいたグリシジルメタクリレート 30 部、エチルアクリレート 70 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を混合した単量体液を 3 時間かけて均一に滴下し、滴下終了後、同温度で 2 時間保持し、冷却した。得られた重合体の数平均分子量は 6,500 であった。

【0101】次にフマル酸モノメチルエステル 27 部とトリエチルアミン 1 部を加え、115℃まで昇温し、同温度で 7 時間保持した。その後、エバポレーターにて減圧脱揮し、更に石油エーテルを加え洗浄した。この操作を 3 回繰り返し、粘稠な液体を得た。得られた粘稠液体 100 部にジメチルマレート 30 部とブチルビニルエーテル 37 部を加え、重合性樹脂組成物 (5) を得た。

【0102】〔実施例 6.〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、窒素吹き込み管を装備した 4 つ口フラスコにジブチルフマレート 150 部を仕込、窒素を吹き込みながら 120℃まで昇温した。次に予め調製しておいたグリシジルメタクリレート 40 部、メチルメタクリレート 160 部、アゾビスイソブチロニトリル 9 部を混合した単量体液を 4 時間かけて均一に滴下し、滴下終了後、同温度で 2 時間保持し、冷却した。得られた重合体の数平均分子量は 5,100 であった。次に系中を 115℃まで昇温し、マレイン酸モノメチルエステル 35 部とトリエチルアミン 1 部を系内に加えた。その後同温度で 7 時間維持した。その後トリエチレングリコールジビニルエーテル 95 部を加え、重合性組成物 (6) を得た。

【0103】〔実施例 7〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、窒素吹き込み管を装備した 4 つ口フラスコにジブチルマレート 150 部を仕込、窒素を吹き込みながら 12

0℃まで昇温した。次に予め調製しておいたメチルメタクリレート150部、アゾビスイソブチロニトリル7部を混合した単量体液を5時間かけて均一に滴下し、滴下終了後、同温度で2時間保持し、冷却した。得られた重合体の数平均分子量は5,400であった。このものにトリエチレングリコールジビニルエーテル65部を加え重合性樹脂組成物(7)を得た。

【0104】〔実施例8〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、窒素吹き込み管を装備した4つ口フラスコにジブチルマレート150部を仕込、窒素を吹き込みながら120℃まで昇温した。次に予め調製しておいたメタクリル酸20部、メチルメタクリレート140部、ブチルアクリレート40部、アゾビスイソブチロニトリル9部を混合した単量体液を4時間かけて均一に滴下し、滴下終了後、同温度で2時間保持し、冷却した。得られた重合体の数平均分子量は4,800であった。

【0105】次にヒドロキノン0.4部とトリエチルアミン1部を加え、系中をミックスガス(窒素/空気=2/1)雰囲気下として115℃まで昇温した。更にグリシジルメタクリレート33部を系内に加えた。その後同温度で7時間維持した。その後トリエチレングリコールジビニルエーテル95部を加え、重合性組成物(8)を得た。

【0106】〔実施例9〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、窒素吹き込み管を装備した4つ口フラスコにジブチルマレート100部とメチルエチルケトン100部を仕込、窒素を吹き込みながら還流温度まで昇温した。次に予め調製しておいたメチルメタクリレート150部、アゾビスイソブチロニトリル7部を混合した単量体液を5時間かけて均一に滴下し、滴下終了後、同温度で2時間保持し、冷却した。得られた重合体の数平均分子量は7,500であった。反応終了後、ジブチルマレートが揮発しないようにメチルエチルケトンを減圧脱気した。このものにトリエチレングリコールジビニルエーテル66部を加え重合性樹脂組成物(9)を得た。

【0107】なお、上記の、実施例7を除いた、実施例2-9においても、実施例1と同様な条件で、¹H-NMRを用いる事で、二重結合が導入された重合体(具体的には、マレート基やフマレート基やアクリロイル性の二重結合が導入された重合体)である事がわかった。

【0108】〔比較例1〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、空気吹き込み管を装備した4つ口フラスコにビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量185)370部、メタクリル酸176.3部、トリエチルアミン2.3部、ヒドロキノン0.2部、空気を吹き込みながら115℃で8時間反応させ、その後ブチルビニルエーテル234.1部を加え、酸価6.5のビニルエステル樹脂(A)を得た。得られた重合体の数平均分子量は840であった。

【0109】〔比較例2〕攪拌装置、滴下漏斗、温度

計、窒素吹き込み管を装備した4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン100部を仕込、窒素を吹き込みながら90℃まで昇温した。次に予め調製しておいたメタクリル酸15部、エチルアクリレート85部、アゾビスイソブチロニトリル1.5部を混合した単量体液を3時間かけて均一に滴下し、滴下終了後、同温度で2時間保持し、冷却した。得られた重合体の数平均分子量は14,500であった。次にグリシジルメタクリレート20部を加え、空気を吹き込みながら115℃で6時間保持した。その後、エバポレーターにて減圧脱揮し、更に石油エーテルを加え洗浄した。この操作を3回繰り返し、粘稠な液体を得た。得られた粘稠液体70部にブチルビニルエーテル30部を加え、重合性樹脂組成物(B)を得た。

【0110】〔比較例3〕攪拌装置、滴下漏斗、温度計、窒素吹き込み管を装備した4つ口フラスコに無水フタル酸296部、無水マレイン酸294部、プロピレングリコール152部、ジエチレングリコール334部を仕込、窒素を吹き込みながら210℃で6時間脱水縮合反応を行った後冷却し、不飽和ポリエステル986部を合成した。上記不飽和ポリエステル140部をスチレンモノマー60部に溶解し、重合性樹脂組成物(C)を得た。

【0111】〔比較例4〕ウレタンアクリレートとして日本合成化学製UV-7550Bを140部を希釈剤としてトリエチレングリコールジアクリレート60部に溶解し、重合性樹脂組成物(D)を得た。

【0112】〔実施例10.~18.、比較例5.~8.〕実施例1~9で得られた樹脂組成物(1)~(9)、比較例1~4で得られた樹脂組成物(A)~(D)について、以下の方法により熱ラジカル硬化性と光ラジカル硬化性を評価した。

①熱ラジカル硬化性

各樹脂組成物100部に対し、オクテン酸コバルト0.5部、ジメチルアニリン0.2部、硬化剤328E(化薬アクゾ製)1.0部をそれぞれ添加し、ガラス基板上にアプリケーターを用い、200μmの厚みとなるように塗布し、室温で硬化させた。その際の塗膜表面の指触乾燥までに要する時間を熱ラジカル硬化性とし、さらに得られた硬化物のアセトンラビングテストを行い、結果を表1に示した。

②光ラジカル硬化性

各樹脂組成物100部に対し、光硬化剤イルガキュア651(チバガイギー製)を2部添加し、ガラス基板上にバーコーターを用い、30μmの厚みとなるように塗布し、ベルトコンベア式UV硬化装置で硬化させた。その際の塗膜表面の指触乾燥までに要するエネルギー(100mj/回)を熱ラジカル硬化性とし、さらに得られた硬化物のアセトンラビングテストを行い、結果を表1に示した。

【0113】

* * 【表1】

表 1

	重合性 樹脂組 成物	熱ラジカル硬化性		光ラジカル硬化性	
		指触乾燥までに 要する時間	アセトン ラビング テスト	指触乾燥までに 要する照射エネ ルギー	アセトン ラビング テスト
実施例 10	(1)	4. 5 時間	○	300mj	○
実施例 11	(2)	3. 5 時間	◎	300mj	◎
実施例 12	(3)	3 時間	◎	200mj	◎
実施例 13	(4)	2 時間	◎	100mj	◎
実施例 14	(5)	5 時間	○	400mj	○
実施例 15	(6)	3. 5 時間	◎	300mj	◎
実施例 16	(7)	2. 5 時間	◎	200mj	◎
実施例 17	(8)	4. 5 時間	○	400mj	○
実施例 18	(9)	3. 5 時間	◎	300mj	◎
比較例 5	(A)	6 時間	×	400mj	×
比較例 6	(B)	8 時間で未乾燥	—	2000mj	×
比較例 7	(C)	6 時間	○	1200mj	×
比較例 8	(D)	8 時間で未乾燥	—	400mj	×

【0114】アセトンラビングテストの判定基準：アセトンをしみこませた棉布を1回1往復として、50回塗膜をこすりその時の塗膜の状態を以下のように判定した。なお、8時間で、未乾燥つまり、表面硬化性が出ない塗膜については、その後のアセトンラビングテストはせずに、評価は表中で<—>と表記した。そして以下の様に評価した。

◎キズ、溶解していない

○キズ少々あるが、溶解していない

×溶解している

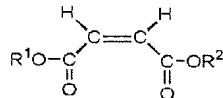
【0115】

【発明の効果】本発明のラジカル重合性樹脂組成物に含まれる（メタ）アクリレート系重合体（A）は、用途に応じて種々の分子量に調節が可能である。また上記（メタ）アクリレート系重合体（A）と希釈剤としての皮膚刺激性の少ない下記一般式（1）及び／または（2）で表される重合性単量体（B）とビニルエーテル類とを含むラジカル重合性樹脂組成物を容易に製造することがで

一般式（1）

【0116】

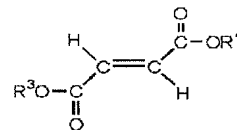
【化11】



【0117】一般式（2）

【0118】

【化12】



20

【0119】（上記、一般式（1）と（2）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はHまたは炭素数1～12のアルキル基および／または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なっているいても良い。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が水素の時は、1価金属塩、2価金属塩、リン酸塩、アンモニウム塩及び有機アミン基塩のいずれかの塩の形であってよい。）

より好ましくは、上記一般式（1）と（2）の構造が塩の構造ではない構造、すなわち、一般式（1）と（2）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素または炭素数1～12のアルキル基および／または脂環式アルキル基であってそれぞれ同一でも異なる場合である。

【0120】本発明においては、重合溶媒としての効率、作業性、重合性樹脂組成物に含まれた場合の重合性樹脂組成物の物性（粘度や重合性：ビニルエーテル類との副反応が起きる可能性があり、）等の観点から、上記の様に一般式（1）と（2）の構造が、塩の構造ではない場合が、より好ましい実施形態である。

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 PA69 PB30 QA03 QA08 QA19
QA20 QA35 UA01 UA08
4J026 AA45 AA48 AA76 BA15 BA17
BA27 BA30 BA33 BA35 BA36
DB02 FA04
4J027 AA01 AA02 BA03 BA07 BA08
BA09 BA22 CC02 CC04 CC05
CD08 CD09